1/5/1

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003969981

WPI Acc No: 1984-115525/198419

XRAM Acc No: C84-048560-XRPX Acc No: N84-085395

Colour photographic emulsion contg. two-equiv. magenta coupler - of pyrazolotriazole type with substd. amino Gp. in coupling position

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Inventor: FURUTACHI N; YOSHIDA Y

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Applicat No Kind Patent No Kind Date . Date Week Α 19840503 DE 3339201 A 19831028 198419 DE 3339201 GB 2132783 Α 19840711 GB 8328716 Α 19831027 198428 JP 59099437 19840608 JP 82189538 Α A 19821028 198429 JP 88022571 В 19880512 198823

Priority Applications (No Type Date): JP 82189538 A 19821028

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3339201 A 42

Abstract (Basic): DE 3339201 A

Colour photographic Ag halide material has a base with a Ag halide emulsion layer and a 2-equiv. magenta coupler (I) of the 1H-pyrazolo(3,2-c)-s-triazole type. (I) contains a releasable gp. of formula (II) in the coupling position (in which A1 and A2 independently are H, alkyl, aryl, heterocyclyl, acyl, sulphonyl, carbamoyl, sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl gps. but are not both H; or A1, A2 and the N atom form a 5-6-membered ring, which can be condensed with a benzene or heterocyclic ring). (I) are new cpds. (not claimed.

Pref. (I) is of formula (IA) (in which R1 and R2 are H, alkyl, aryl, heterocyclyl, acylamino, alkylamino, anilino, alkoxycarbonyl or alkylthio but are not both H). (I) have excellent colour development speedj give excellent Dmax and are more soluble in high boiling organic solvents than usual.

0/0

Title Terms: COLOUR; PHOTOGRAPH; EMULSION; CONTAIN; TWO; EQUIVALENT; MAGENTA; COUPLE; PYRAZOLO; TRIAZOLE; TYPE; SUBSTITUTE; AMINO; GROUP; COUPLE; POSITION

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): G03C-007/32

File Segment: CPI; EngPI

2/5/1

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010271847 **Image available**
WPI Acc No: 1995-173102/*199523*

(19) 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59-99437

(1) Int. Cl.³
G 03 C 7/38

識別記号

庁内整理番号 7265-2H 砂公開 昭和59年(1984)6月8日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全18 頁)

匈ハロゲン化銀カラー写真感光材料

②特

願 昭57-189538

29出

頁 昭57(1982)10月28日

⑦発 明 者 古舘信生

南足柄市中沼210番地富士写真

フィルム株式会社内

⑩発 明 者 吉田喜展

南足柄市中沼210番地富士写真

フイルム株式会社内

⑪出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

明細杏の浄蛰(内容に変更なし)

明 細 司

1. 発明の名称 ハロゲン化鍛カラー写真感光

2. 特許請求の範囲

/ Hーピラソロ [3・2 - C] - 8 - トリアソール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップリングする位像化下記一般式がカップリング離脱法として虚換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真服光材料

但しA 1 と A 2 は同じでも異なつてもよく、それぞれ水来原子、アルギル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル菌、スルホニル菌、カルバモイル菌、スルフアモイル基、アルコギシカルボニル基を表わし、 A 1 と A 2 が 上 K 水素原子であることはない。また A 1 と A 2 が 上 K 放射 に は 合し、 は ない。 このよ 員も しく は 6 員 環を形成 してもよい。 このよ 員も しく は 6 員 環 な 形成 してもよい。 このよ 員も しく いてもよ

v.

8 発明の詳細な説明

本発明は新規な!Hーピラソロ(3・2-C)
-8ートリアゾール誘導体を含有するハロゲン化 銀写真感光材料に関する。さらには、!Hーピラ ソロ(3・2-C)-8ートリアゾール型カプラ ーで、カップリング活性位に新規なカップリング 膨脱基を有する二当量マゼンタカプラーを含有す るハロゲン化銀写真感光材料に関する。

ハロゲン化銀カラー写真材料を発色現像することにより、酸化された芳香族 / 級アミン系カラー 現像主薬とカプラーが反応してインドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フアノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。これらのうちマゼンタ色画像を形成するためには、メーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロペンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カブラーとして広く

この中で米国特許3,725,067号、英国特許1252418号、英国特許1334515号、英国特許139897号に記載された1Hーピラソロ[3・2ーC]ー8ートリアゾール型カプラーから形成されるアンメチン色素は酢酸エチル等の溶鉄中で430nm付近の不要吸収が少なく、長波長個のシャープカット性も優れたもので

含有することによつて達成することができた。 (/ Hーピラソロ(3・2-C]-8-トリナソ ール骨核については前配米国特許3725,06 7号で公知なものである)

一般式I

$$-N \stackrel{A}{\swarrow}_{A_2}$$

但し、A1とA2は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルパモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、A1とA2が互いに結合し、窒素原子と共に形式されるよ負もしくは6負環な形成してもよい。このよ良もしくは6負環は55にペンゼン環・複楽環と線合してもよい。

本発明のカプラーのうち好ましいものは一般式 『であらわされるものである。 ある。しかしながら上記特許の明細書に配載されたカプラーは、実際の写真フイルム中に導入する際に同葉者間では 関知の技術となつているオイルプロテクト方式に用いる高沸点有機密剤 (例えばトリクレジルホスフエート、ジブチルフタレート等) に対する密解性が署しく低かつたり、その上、かつ通常の発色現像処理浴に通しても発色スピードが遅く、高い最大発色濃度を示さない欠点を有していた。

一般式』

式中、A1、A2は同じでも異なつてもよく、 それぞれ、水素原子、アルキル基(好ましくは炭 素数!~22のアルキル基で、例えば、メチル基、 エチル基、プチル基、オクチル基、2ーエチルへ キシル基、及びハロゲン原子、水酸基、シアノ基、 アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミト 基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、アルカルオニルスト アルオーシカルボニル基、アリールスル ホニル基、カルパモイル基、スルフアモイルスト ホニルオーショルボニルアミノ基、フレイド基、アシル オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル

特開昭59-99437(3)

基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で 置換されたアルキル基等)、アリール基 (好まし くは、炭素数6~32のアリール基で例えば、フ エニル基、ナフチル基及び上記アルキル基の所で 述べた置換基が置換されてもよいアリール基等)、 ヘテロ環基(例えば2ーピリジル基、2ーキノリ ル基、2ーペンソチアゾリル基、2ーフリル基、 **ユーピリミジニル基、等)、アシル基(例えばア** セチル基、プタノイル基、ヘテサノイル基、トリ フルオロアセチル蕗、ヘフタフルオロブタノイル 基、ペンソイル基、ナフトエル基、ペンタブルオ ロベンゾイル基、ペンタクロロフエニル基、ユー フランカルポニル基、ユーキノリンカルポニル基、 等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル 基、ヘキサンスルホニル基、ペンゼンスルホニル 基、ナフタレンスルホニル基、および前記アルキ ル基の所で述べた筐換基で憧換されてもよいアル カンスルホニル蒸、アリールスルホニル蓋等し、 カルパモイル基(例えばNーメチルカルパモイル 基、Nートデシルカルバモイル基、N,Nージエ チルカルパモイル基、N-フエニルカルパモイル 基、及び、前記アルキル基のところで述べた置換 基で量換されてもよいNITルキルカルバモイル 基、N,N-ジアルキルカルパモイル基、N-ア リールカルパモイル基、N,Nージアリールカル パモイル基、等)、スルフアモイル基(例えば、 Nーメチルスルフアモイル基、N-n-オクチル スルフアモイル基、N-フエニルスルフアモイル 基、N,Nージエチルスルフアモイル基、及び前 記アルキル基のところで述べた筐換基で筐換され ていてもよいNーアルキルスルフアモイル基、N, Nージアルキルスルフアモイル基、Nーアリール スルフアモイル基、N,N-ジアリールスルフア モイル基、等)、アルコキシカルポニル基(例え は、メトキシカルポニル基、プチルオキシカルポ ニル基、ドデシルオキシカルポニル基、2ーエチ ルヘキシルオキシカルポニル基、及び前配アルキ ル基のところで述べた憧換基で饋換されてもよい アルコキシカルポニル基、毎)を表わし、A1と Aaが共化水素原子であることはない。

またA1とA2が互いK結合し、窒素原子と共 化形成されるよ員もしくは6員環については、例 えば窒素原子を含みる * または / 0 * 電子系を構 成する芳香族へテロ艰基(例えば、ノーピロリル 基、1ーイミダゾリル基、1ーピラゾリル基、1 ー(1,2,4ートリアゾリル基)。!一(1, 2,3~トリアゾリル差)、1~(1,2,3, 4ーテトラゾリル基)、1一(1,2,3,5一 テトラゾリル葢)、ノーインドリル葢、ユーイソ インドリル基、ノーペンソイミダゾリル基、ノー ペンソトリアソリル基、及び上配芳香族へテロ環 基に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アル キル葢、アリール基、カルポキシ葢、アルコキシ 基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホ ンアミド基、イミド基、アルコキシカルポニル基、 アリールオキシカルポニル基、アルキルチオ基、 アリールチオ基、アルキルースルホニル基、アリ -ルスルホニル基、カルパモイル基、スルフアモ イル基、アルコキシカルポニルアミノ基、アリー「 ルオキシカルポニルアミノ基、ウレイド基、アシ

ル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基で置 換されていてもよい芳香族へテロ環基、等)、窒 素原子を含み芳香環を形成しない飽和または不飽 和ヘテロ環基(例えば、ノーピロリジニル基、ノ ーピペリジニル基、Nーモルホリニル基、N-【1,2,3,4ーテトラヒドロキノリル基、1 ーピロリニル基、ノーイミダゾリニル基、ノーピ ラソリジニル基、ユーイソインドニル基、/一イ ンドリニル基、及び上記飽和または不飽和ヘテロ 選基に、前記芳香族ヘテロ瓊基のところで述べた **置換基が置換していてもよいへテロ環基、等)、** 環状イミド茜(例えば、Nーコハク酸イミド基、 N-フォルイミド基、I-N-ヒダントイニル基、 3-N-2,4-ジオキソーオキサゾリジニル基、 4 — N — ウラゾリル蓋等、及び上配イミド蓋に、 前記芳香族ヘテロ猿基のところで述べた遺換基が **進換してもよいイミド基等)、ユーNーノ,/ー** ジオキソー 3ー (2日) ーオキソー/ , 2ーペン **メイソチアソリル苺(サツカリン)、前記芳香族** ヘテロ環基のところで述べた健換基を有じてもよ

特開昭59-99437(4)

い 2 — N — / , / ージオキソー 3 — (2 H) ーオ キソー / , 2 — ペンズイソチアゾリル基、

=、または一N=を表わし、R3、R4は水素原子または前記芳香族へテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。またR3、R4で縮合環を形成してもよい例えば好ましい基としてよ(1H)ーピリドン基、フタラジオン基、等)および

たは2で、R3、R4は水素原子または前記芳香 族へテロ環基のところで述べた健換基を有しても よい。またR3、R4で紹合環を形成してもよい。 例えば好ましい基として、ユーオキソー!一ピロ リジニル基、ユーオキソー!一ピペリジニル基、 等)が挙げられる。

エノキシ)ブチルアミド基、等)、アルギルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、等)、アニリノ基
(例えば、フエニルアミノ基、2ークロロー sーテトラデカンアミドフエニルアミノ基、4ー〔
アトラデカンアミド プニリノ基、等)アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、等)、アルキルチオ基(例えば、ヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、毎)を扱わし、R1とR2が同時に水素原子であることはない。

以下化本発明化かかる代表的なマゼンダカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定される ものではない。

R₁とR₂は同じでも異なつていてもよく、そ れぞれ水素原子、アルキル基(例えばメチル基、 プロピル基、モープチル基、ヘキサデシル基、2 ー(2,4,6ートリクロロフエニル)エチル基、 3- (3-ペンタデシルフエノキシ)プロピル基、 3- (2,4-ジーtertーアミルフエノキシ) プロピル基、 2ー [αー (3 ー tertープチルー **チーヒドロキシフエノキシ) テトラデカンアミド** エチル】募、等)、アリール基(例えば、フエニ ル基、αーまたはβーナフチル基、4ーメチルフ エニル基、1,4,6一トリクロロフエニル基、 4-[α-(2,4-ジーtertーアミルフエノ キシ)プチルアミド]フエニル基、4ー〔αー (3-tert-プチルー4-ヒドロキシフエノキ シーテトラデカンアミドリース、6ージクロロフ エニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル 基、チエニル基、キノリル基、等)、アシルアミ ノ基(例えば、アセチルアミノ基、ペンズアミド 滋、 3 ー (2 , 4 ージー testーアミルフエノキ シ)プチルアミド基、3ー(3ーペンタデシルフ

//

/ 2

Cooci 4H20

1 4

17

C10H21 OCH2CH2-OC4H0

NNN

CH3

ON

ON

O

CH 3 H CO 5 H 1 1(t)

1 5

CH₃

1 6

C₂H₅O-(CH₂)₂ C₁ 2H₂ 6

CH₃ N N
H
Br

2 /

2 3

19

20

次化これらのカプラーの一般的合成法化ついて 記す。

/ Hーピラゾロ[3,3-C]-8-トリアゾ - ~ 骨核およびパラスト基の連続は、英国特許!

22

2 \$ 2 ♥ / ₹ 号、米国特許 3 7 0 \$, ₹ 9 6 号明 細書記載の方法で合成することができる。

(1) カップリング店性位にアミノ基を導入して、 そのアミノ基を修飾する方法:

カップリング活性位へのアミノ基の導入は米国 特許 3 年 1 月 3 月 1 号に示されている方法、すな わち適当なニトロソ化剤、例えば亜硝酸ナトリウ ム、イソアミル亜硝酸 (iso amylnitrite)等 で、カップリング活性位をニトロソ化し、それを 適当な方法で遺元(例えば、ペラジウムカーボン 等を触媒とした水素ガスによる水素 磁加法、塩化 第一スズ等を使用した化学還元法)して容易に得 ることが出来る。

このアミノ基を修飾して得る事の出来る本発明の範囲の二当量カプラーとしての離脱基は、上記式(!)でA1またはA2がアシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であり、A1-hal またはA2-hal

(R1、R2については前配配数の意味と同一の 意味を表わし、hal は塩素原子、臭素原子等 のハロゲン原子を表わす。)

米国特許第3725067号に記載の方法、すな わち適当なハロゲン化剤、例えば塩化スルフリル、 塩素ガス、臭素、Nークロロコハク酸イミド、N ープロモコハク酸イミド毎によつて行なうことが できる。

 酢酸ナトリウム等)を使用することが好ましい。 この方法で合成できたカプラーは、Cp ー3、 4、1、6、7、8、9である。

(2) カップリング活性位にハロゲン原子を導入 して、そのハロゲン原子を A 2 **役換する方法**:

/ Hーピラソロ[3,2-C]-S-トリアゾール骨核のカップリング活性位、7位にhal(halは例えば塩基原子、具素原子)を導入する方法は

無水炭酸カリウム、等)存在下で反応させること ができる。(特公昭よる―4よ!まら参照)

との方法で合成できたカプラーは、Cp /、2、 / 0、 / /、 / 2、 / 3、 / 4、 / 3、 / 6、 / 7、 / 8、 / 9、 20、 2/、 22、 23である。

また、6×または10×電子系芳香族窒素へテロ環を導入する場合には、特公昭 57-36577月に記載の方法、すなわち前記ハログン世換体と本発明に記載されている6×または10×電子系芳香族窒素へテロ環化合物をハロゲン世後体に対し、2倍モル以上添加し、無溶媒で50°〜150°Cに加熱または非プロトン性極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ヘキサメチル、ホスホトリアミド、等)中で30°C〜150°に加熱し、反応させることができる。この方法で合成できたカプラーはCp-15、

/ 6、 / 7、 / 8、 / 9、 2 0 であつた。 本発明において本発明のカプラーの他に用いる

本発明において本発明のカプラーの他に用いる ことのできるカプラー類としては以下の如き色素 形成カプラー、即ち、最色現像処理において芳香

特開昭59-99437 (9)

応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無星色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性 を満足するために同一層に二種類以上を併用する こともできるし、同一の化合物を異なつた 2 層以 上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤暦に導入するには 公知の方法、例えば米国特許 2 , 3 2 2 , 0 2 7 号に記載の方法などが用いられる。例えばフター ル酸アルキルエステル(ジブチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジ フエニルフオスフエート、リフエニルフオスクエート、リクエンはスクエート、ジュートンはアチルクエンはアナルフオスフェート (例えばアセチルクエン酸オクチル)、アル 息香酸オクチル(例えばジエチルラウリルアミト(例えばジエチルラウリルアミルサクシステル類(例えばジブトキシエチルサクシス・ジエチルアゼレート)、トリメシン酸エステルが、ジェチルアゼレート)、トリメシン酸エステル類(例えばジブトキシエチルサクシステル類(例えばジブトキシエチルサクシステルガゼレート)、トリメシン酸エステル類に

族!級アミン現像薬(例えば、フエニレンジアミ ン誘導体や、アミノフエノール誘導体など)との 酸化カップリングによつて発色しりる化合物を、 例えばマゼンタカプラーとして、5ーピラゾロン カプラー、ピラゾロペンツイミダゾールカプラー、 シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルア セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラ ーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えば ベンソイルアセトアニリド類、ピバロイルアセト アニリド類)、等があり、シアンカプラーとして、 ナフトールカプラー、及びフエノールカプラー等 がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基 とよばれる疏水基を有する非拡散性のもの、また はポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、 銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどち らてもよい。又、色補正の効果をもつカラードカ プラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を 放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)で あつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カツプリング反

ステル類(例えばトリメンン酸トリプチル)など、 又は沸点約30°Cたいし!50°Cの有機溶媒、 例えば酢酸エチル、酢酸プチルの如き低級アルキ ルアセテート、プロピオン酸エチル、2級プチル アルコール、メチルイソプチルケトン、βーエト キシエチルアセテート、メチルセロソルプアセテ ート特に溶解したのち、親水性コロイドに分散さ れる。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒と は混合して用いてもよい。

又、特公昭 s / - 3 9 8 s 3 号、特開昭 s / - s 9 9 4 3 号に記載されている重合物による分散 法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルフオン酸の如き酸 基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親 水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール 画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン 発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は 約600から720nmの間であり、マセンタ発 色剤から形成されるマセンタ染料の最大吸収帯は 約 5 0 0 から 5 8 0 n m の間であり、黄色発色剤 から形成される黄色染料の最大吸収帯は約 4 0 0 から 4 8 0 n m の間であることが好ましい。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色 防止剤を併用することもでき、また本発明に用い る色像安定剤は単独または 2 種以上併用すること もできる。公知の退色防止剤としては、たとえば、 米国特許 2 , 3 6 0 , 2 9 0 号、同 2 , 4 / 8 , 6 / 3 号、同 2 , 6 7 s , 3 / 4 号、同 2 , 7 0 ノ、197号、同1、704、713号、同1、 7 2 8 , 6 5 9 号、同 2 , 7 3 2 , 3 0 0 号、同 2,735,765号、同2,710,801号、 同2,816,028号、英国特許!,363, 921号等に記載されたハイドロキノン誘導体、 米国特許3,457,079号、同3,069, 262号等に記載された役食子酸誘導体、米国特 🦯 許2,735,765号、同3,698,909 号、特公昭49-20977号、同52-662 3号に記載されたDーアルコキシフエノール類、 米国特許3,432,300号、同3,573,

特開昭59- 99437 (10)

0 5 0 号、同3 , 5 7 4 , 6 2 7 号、同3 , 7 6 4 , 3 3 7 号、将開昭 5 2 - 3 5 6 3 3 号、同5 2 - 1 4 7 4 3 4 号、同5 2 - 1 5 2 2 2 5 号に記載された p - オキシフェノール誘導体、米国特許3 , 7 0 0 , 4 5 5 号に記載のビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、役食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,004,718,613号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、同2,732,300号、同2,735,765号、同2,732,300号、同2,735,765号、同2,732,300号、同2,735,765号、同30-93928号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同51-146235号、特公昭50-23813号等化配配されている。

本発明の写真版光材料の写真乳剤層には膨度上 界、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、 たとえばポリアルギレンオキシドまたはそのエー テル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエー テル化合物、サオモルフオリン類、四数 薄体、イ ラメ塩化合物、ウレタン誘導体、尿素 類等を含ん でもよい。たとえば米国特許 2,400,532 号、同2,423,549号、同2,716,0 62号、同3,617,280号、同3,772, 02/号、同3,808,003号、英国いるこ 488,99/号等に記載されたものを用いるこ とができる。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。 例えば、アリール基で遺換されたペンソトリアゾール化合物 (例えば米国特許3,533,794号に記載のもの)、4ーチアゾリトン化合物 (例えば米国特許3,3/4,794号、同3,352,681号に記載のもの)、ペンソフェノン化合物

本発明を用いて作られた歴光材料には、親水性 コロイド層にフィルター染料として、あるいはイ ラジェーション防止その他種々の目的で水溶性染 料を含有していてもよい。とのような染料には、 オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチ リル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及び アソ染料が包含される。なかでもオキソノール染 料:へミオキソノール染料及びメロシアニン染料 が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特 許384,609号、同ノ,177,419号、 **将開昭 4 8 - 8 5 / 3 0 号、同 4 9 - 9 9 6 2 0** 号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2,274,782号、同2, よるる,472号、同2,956,879号、同 3,148.187号、同3,177,078号、 同3,247,127号、同3,540,887 号、同3,575,704号、同3,653,9 0 5 号、同3,718,472号、同4,071, 3/2号、同4,070,352号に配数された ものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類 その他によつて分光増感されてもよい。用いられ る色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、 複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロ ポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチ リル色素やよびヘミオキソノール色素が包含され

特開昭59- 99437(11)

る。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシア ニン色楽、および複合メロシアニン色案に属する 色素である。これらの色素類には、塩基性異節環 核としてシアニン色素類に通常利用される核のい ずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オ キサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキ サソール核、チアソール核、セレナソール核、イ ミダソール核、テトラソール核、ピリジン核など :これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核; 及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、 即ち、インドレニン核、ペンズインドレニン核、 インドール核、ペンズオキサドール核、ナフトオ キサソール核、ペンソチアソール核、ナフトチア ソール核、ペンソセレナソール核、ペンズイミダ ソール核、キノリン核などが適用できる。これら の核は炭素原子上に塗換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素 にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾ リンーターオン核、チオヒダントイン核、ユーチ オオキサゾリジンーユ、4 ージオン核、チアゾリ

6 4 号、同3,6 6 6,4 8 0 号、同3,6 7 2,8 9 8 号、同3,6 7 9,4 2 8 号、同3,7 0 3,3 7 7 号、同3,7 6 9,3 0 / 号、同3,8 / 4,6 0 9 号、同3,8 3 7,8 6 2 号、同4,0 2 6,7 0 7 号、英国特許/,3 4 4,2 8 / 号、同/,5 0 7,8 0 3 号、特公昭43 一4 9 3 6 号、同5 3 — / 2,3 7 5 号、特開昭5 2 — / / 0,6 / 8 号、同5 2 — / 0 9,9 2 5 号に記載されている。

増級色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収したい物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスチル化合物(たとえば米国特許ユ・931、390号、同3、635、721号に配数のもの)、芳香族有機酸ホルムアルデヒド総合物(たとえば米国特許3、643に登むの)、カドミウム塩、アザインデン化合物を設める合人でもよい。米国特許3、615、613、617、2

ジンー2,4ージオン核、ローダニン核、チオパルピツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,527,641号、同3,628,9

9 5 号、同3 , 6 3 5 , 7 2 / 号に配数の組合せ は特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、/8°Cから50°Cの間に選ばれるが、/8°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理(無白写真処理)、或いは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像被は、一般に、発色現像主薬を含む
アルカリ性水溶液から収る。発色現像主薬は公知
の一級芳容族アミン現像剤、例えばフェニレンジ
アミン類(例えばギーアミノーN,Nージエチル
アニリン、ヨーメチルーギーアミノーN・エチルーNー
βーヒドロギンエチルアニリン、ヨーメチルーギー
ーアミノーNーエチルーハー
ルフニリン、コーメチルーギー
アニリン、コーメチルーギー

特開昭59- 99437 (12)

ルーNーβーメタンスルホアミドエチルアニリン、 4ーアミノー3ーメチルーNーエチルーNーβー メトキシエチルアニリンなど)を用いることがで きる。

この他し、F. A. Mason著Photo-graphic Processing Chemistry
(Focal Press刊、1966年)のP226
~229、米国特許2.193,015号、同2.592,364号、特開昭48-64933号左
どに記載のものを用いてもよい。

カラー現像被はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH 酸価剤、具化物、沃化物、及び有限カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保信剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムポロンハイドライドの

ミン四酢酸鉄(Ⅲ) アンモニウムは 特に 有用である。 エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ) 錯塩は 独立の漂白液においても、 一浴 課白定層液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,04 2,520号、網3,241,966号、特公昭 45-8506号、特公昭45-8836号など に記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号 に記載のテオール化台物の他、種々の添加剤を加 えることもできる。

実施例1

フイルムA;

本発明のカプラー220109に、トリオクチルホスフェート10℃、酢酸エチル20℃を加えて耐解し、この溶液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む10岁ゼラチン100℃9に加え、ホモジナイザー乳化酸を用いて攪拌乳化した。得られた乳化物を三酢酸セルロース支持体上に塗布、乾燥して試料フイルムを得た。この試料フイルムは透明性良好であり、表面も滑らかであ

如きかぶらせ剤、/ ーフエニルー3ーピランリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許 4 , 083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公崩(OLS)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

つた。

フイルムB;

不配に示す比較カプラーAを上記と同様の操作 で試料フイルムを作製した所透明性悪く、表面が ザラザラしていた。カプラーAが析出しており明 らかに本発明の化合物の方が裕解性、乳化物安定 性に優れていることを示す。

カプラーA(比較用)

突施例2

実施例1のフイルムAと同様にして本発明のカナラー3,8,9,16,17,18の容解性、 乳化物安定性を調べた。

これらの試料は透明性良好で表面も滑らかであ つか。

また乳化物を / 0日間冷蔵庫に放催した後にこ

れを用いてフィルムを作つたが、これらも透明性 良好で表面も滑らかであつた。

突施例3

フィルムC:

カプラーB (比較用)

フィルムD;

本発明のカプラー2/を9.39、緑脳性乳剤 2009を用いた以外は上記フイルムCと同じフィルム。

C、Dフイルム試料を感光計で1.000ルツ クス1秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

チルーN- (βー (メタンスル

ホンアミドリエチル〕ーpー

フェニレンジアミン 68

NaaCOa(/水塩)

水を加えて/化する (pH/0./)

際白定滑液

チオ硫酸アンモニウム(10wts)/50w

Na 2 S O 3 / 5 9

Na[Fe(EDTA)] #09

EDTA #9

水を加えて! &にする (pH 6.9)

<u> 外理工程</u>

処理した後の色素現像濃度をマクベス濃度計ス テータスAAフイルターにて顔定した。

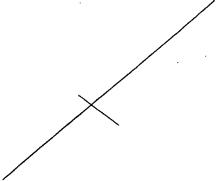
	L	
最大强度	2.5/	2.93
モル比 A9/cp	•	*
致布庫 A8/m2 カプラー加2	7000742374	184/ 994
カクラー	B(比較用)	2/(特殊思)
7124	υ	А

殿

本発明のカプラーを用いたDフイルムは塗布銀量少ないにもかかわらず発色濃度が高いことが判った。

实施例 4

実施例3のフイルムDにおいて、乳剤として緑
磁性沃臭化銀乳剤(I…6モルタ、Br…94モルタ)2009(銀99含有)を用い、カプラーとして表2に記載したものを用いる以外は実施例3と同様して試料E~Nを作り、同様の処理をして最大濃度を測定した。銀とカプラーのモル比(A9/cp)はいずれも4になるように調製した。



手続補正書

昭和58年2月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和57年券 願第189538号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

券 許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者

à



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士写真フィルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2537



フイルム	カプラー	最大機废
E	2	2.20
F	3	2 4 5
G	7	2 . 4 0
Н	9	2.25
Ţ	/ 2	2.60
J	1 4	2.65
ĸ	16	2 . 6 5
L	17	2.65
M	19	2.60
N	2 /	2.65

本発明のカプラーは、高い発色性を示すことが 表2より明らかである。

また実施例1,2より良好な쯈解性をもつてい ることも明らかである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

4. 補正命令の日付

昭和 58年 2月 2日

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

表 2

明細書の浄書(内容に変更なし)を提出いたします。

手続補正書

昭和58年12月1日日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 臀 願 第 189538号

2. 発明の名称

ハロケン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者

关 茜



遊路光 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目26番30号 高士写真フィルム株式会社 東京本社 式 (型) 電話 (406) 2 5 3 7



4) 第3頁3行目の

「熱光」を

「熱、光」

- と補正する。
 - 5) 第3頁17行目の

[[3.2-C]-S-] &

[(3,2-C)-S-J

- と補正する。
 - 6) 第4頁//行目の

「一通の」を

「一連の」

- と補正する。
 - 7) 第4頁/7行目の

[[3.2-C]] &

[[3,2-C]]

- と補正する。
 - 8) 第5頁2行目の

「(3·2-C)」を

「(3,2-C)」

と補正する。

4. 補正の対象

特開昭59-99437 (15) 明細書の「特許請求の範囲」 の欄および「発明の詳細な説 明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
- / の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第2頁3行目の

「(3·2-C)-S-」を

 $\Gamma(3,2-C)-S-J$

- と補正する。
 - 2) 第2頁6行目の

「(3·2-C)-S-」を

 $\lceil (3, 2-C) - S - \rfloor$

と補正する。

3) 第2頁/3行目の

「、ファ」を

「、フェ」

と補正する。

9) 第5頁/3行目の

「共化形式され」を

「共に形成され」

と補正する。

18) 第6頁//行目から/2行目の

「アリフレチオ基」を

「アリールチオ基」

と補正する。

11) 第6頁/4行目の

「アルキルオキシーカルボニル」を

「アルキルオキシカルボニル」

と補正する。

12) 第7頁9行目の

「ヘテサノイル」を

「ヘキサノイル」

と補正する。

13) 第7頁/0行目の

「ヘフタフルオロ」を

「ヘプタフルオロ」

と補正する。

特開昭59-99437 (16)

14) 第7頁!!行目の「ナフトエル」を

「ナフトイル」

と補正する。

15) 第8頁/9行目の

「、等)」の後に

「、アリールオキシカルポニル基(例えば、

フエノキシカルポニル蒸、等)」

を挿入する。

16) 第9頁! 3行目の

「カルボキシ基」を

「カルボキシル基」

と補正する。

17) 第9頁/7行目の

「アルキルースルホニル」を

「アルカンスルホニル」

と補正する。

18) 第10頁8行目の

「イソインドニル」を

「イソインドリニル」

20) 第13頁5行目の

19) 第/2頁9行目の

「4-[α]を

「エチルコ茜、」を

「コエチル茲、」

「4- (α-)

と補正する。

と補正する。

21) 第18頁の化合物10を下記のように補正

する。

C₁₂H₂₅ OCH₂CH₂OC₂H₅

22) 第19頁の化合物/2を下記のように補正 する。

C1 0H21 OCH2CH2OC4H9

N N O OC2H5 CH2

23) 第25頁/4行目の

「の連続は」を

「の連結は」

と補正する。

24) 第27頁20行目の

「オフタン」を

「オクタン」

と補正する。

25) 第30頁/4行目の

「サメチル、ホスホ」

「サメチルホスホ」

と補正する。

26) 第30頁/5行目の

「~/ soo 化」を

[~/50 °CK]

と補正する。

27) 第30頁下から9行目と下から5行目の間

化別紙-2を挿入する。

28) 第45頁/6行目の

[10008K] &

[100gK]

と補正する。

29) 第46頁8行目の

CH₈-NHNN &

と補正する。

30) 第 5 / 頁 / / 行目の 「 (A g / c p) 」を 「 (A g / C p) 」

と補正する。

別紙一/

特許請求の範囲

/Hーピラソロ(3,2-C)ーSートリアソール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式がカップリング継脱甚として置換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化級写真感光材料

但しA1とA2は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル素、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオギシカルボニル基を設わし、A1とA2が互いに結合し、窒果原子と共によ員もしくは6員環を形成してもよい。とのよ員もしくは6員環はさらにベンゼン環・複案環と縮合していてもよい。

別紙ー2

合成例 1

 $3 - \{3 - 4, 4 - 9 - tert - T \le N T T \}$ キシ)プロピル}ークーヘプタフルオロブチルア ミドー6ープロピルー/ Hーピラゾロ〔3,2一 C]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー3) 8.49803-{3-(2,4-9-tert ーナミルフエノキシ)プロピル|ー6ープロピル - / H - ピラゾロ〔3,2-C〕-S-トリアゾ ールを80㎡の氷酢酸中に加え、室温で攪拌した。 これに亜硝酸イソアミル2.3 4 8 の氷酢酸溶液 (20ml)を1s分間で滴下し、さらに1時間攪 拌を続けた。この反応混合物を水1.5 &にゆつ くり注ぎ込み、/時間攪拌した。析出した沈豫を **戸取し、水800刷で沈澱を洗浄した。塩化カル** シウムをいれた真空デシケーター中で乾燥し、 8.989(99%)03-{3-(2,4-9 ー tertーアミルフエノキシ)プロピルトー?ー ニトロソー 6 ープロピルー / Hーピラゾロ (3 , ューC] - Sートリアゾールを得た。

とれを、140㎡のエタノール化溶解し、窒素 気流下に加熱攪拌して遺流状態にした。これに塩 化第一スズ19.0分の機塩酸溶液(40元)を / 多分間で滴下した。滴下終了後、水で冷却した のち水800似にゆつくり注ぎ、酢酸エチルで抽 出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥 したのち機縮乾固し、クーアミノー3ー{3-2,4ージーtertーアミルフエノキシ)プロピ C]-S-トリアゾールを得た。これをピリジン 100㎡に加え、窒素気流下に水で冷却しながら **農拌した。とれに、無水へプタフルオロ酪酸8**. → 08を滴下し、さらに30分間攪拌した。との 反応混合物を水!&に注ぎ、酢酸エチルで抽出し た。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した のち機縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ ー(シリカゲル3008、啓出液 クロロホルム :メダノール=100:1)で分取し、溶出液を 機縮乾固して / 0 . 68(83%)の白色粉末の 目的物(カプラー3)を得た。

元紫分析

理論値

H(6.34%) C(56.69%) N(//.02%) 爽險値

H(6.45\$) C(56.52\$) N(10.98\$) 合成例2

3-{/-(2-エトキシエトキシ)トリデシ ルーームーメチルーフー(ノーピラゾリル)ー/ H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール の合成(例示カプラー2/)

7.85803-{/-(2-エトキシエトキ シートリデンルー・6ーメチルー/Hーピラゾロ [3,2-C]-S-トリアソールを80Mのジ クロロメタンに加え、室温で撹拌した。とれに、 Nーブロモコハク酸イミド3.568を加え、1 0分間攪拌した。とのジクロロメタン溶液を水で 洗浄し(100ml×3)、無水硫酸マグネシウム 上で乾燥した。このジクロロメタン溶液を機縮し て、完全に除鉄した。これに、ピラゾールノ3. 68を加え、選素雰囲気下に120°Cの油浴上 特開昭 59- 99437 (18)

で1時間、さらに140°Cの油浴上で3時間提 拌した。冷却後、反応混合物を酢酸エチル200 Wに容かし、水洗した(/somx3)。有機層 を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮 した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフイ ー(シリカゲル2508、溶出液ベンゼン:酢酸 エチル=10:1)で分取し、溶出液を濃縮乾固 して1.838(20%)の白色粉末のカプラー 2/を得た。

元素分析

理論値

H(9.23%) C(65.47%) N(18.32%) 実験値

H(9.09%) C(65.35%) N(18.29%)